

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-173104

(43)Date of publication of application : 04.07.1990

(51)Int.Cl. C08F 10/00  
C08F 4/642

(21)Application number : 63-330580 (71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

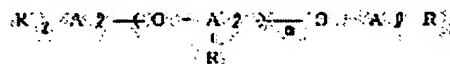
(22)Date of filing : 27.12.1988 (72)Inventor : HIROSE TAKAHARU  
TSUTSUI TOSHIYUKI  
TOYODA AKINORI

## (54) CATALYST COMPONENT FOR OLEFIN POLYMERIZATION AND POLYMERIZATION OF OLEFIN

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject catalyst component giving polyolefins having narrow mol.wt. distribution and high syndiotactic degree by forming it from a specific transition metal compound, an organic aluminum oxy compound and a finely particular carrier.

CONSTITUTION: The objective catalyst component is formed from (A) the periodic table IVb transition metal compound [e.g. isopropylidene (cyclopentadienyl-methylcyclopentadienyl)zirconium dichloride] containing as a ligand a multi-coordinate compound prepared by combining at least two different cycloalkadienyl groups or substituted products thereof with each other through a hydrocarbon, silylene or substituted silylene group, (B) an organic aluminum oxy compound [e.g. an aluminoxane of the formula (R and R<sub>2</sub> are methyl, ethyl, propyl or butyl; m is =2) and (C) a finely particular carrier.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-173104

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 08 F 10/00  
4/642

識別記号  
MFG

庁内整理番号  
8721-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)7月4日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全16頁)

⑮ 発明の名称 オレフィン重合用触媒成分およびオレフィンの重合方法

⑯ 特 願 昭63-330580

⑰ 出 願 昭63(1988)12月27日

⑱ 発 明 者 広 瀬 敬 治 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内  
⑱ 発 明 者 筒 井 俊 之 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内  
⑱ 発 明 者 豊 田 昭 徳 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内  
⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
⑳ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

明 細 書

位子とする周期律表ⅣB族の遷移金属化合物、

(B) 有機アルミニウムオキシ化合物、  
および

(C) 微粒子状担体

から形成される触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、オレフィン重合用触媒およびこの触媒成分を用いたオレフィンの重合方法に関する。詳細には、本発明は、優れた重合活性でオレフィンを重合することができ、かつ分子量の大きなオレフィン重合体を製造することができるオレフィン重合用触媒およびこの触媒成分を用いたオレフィンの重合方法に関する。

発明の技術的背景

従来、 $\alpha$ -オレフィン重合体の製造方法としては、チタン化合物と有機アルミニウム化合物から

#### 1. 発明の名称

オレフィン重合用触媒成分および  
オレフィンの重合方法

#### 2. 特許請求の範囲

(1) (A) 少なくとも2個の相異なるシクロアルカジェニル基またはその置換体が炭化水素基またはシリレン基あるいは置換シリレン基を介して結合した多座配位性化合物を配位子とする周期律表ⅣB族の遷移金属化合物

(B) 有機アルミニウムオキシ化合物、  
および

(C) 微粒子状担体

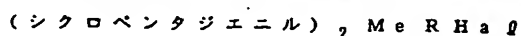
から形成されるオレフィン重合用触媒成分。

(2) (A) 少なくとも2個の相異なるシクロアルカジェニル基またはその置換体が炭化水素基またはシリレン基あるいは置換シリレン基を介して結合した多座配位性化合物を配

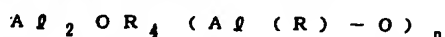
なるチタン系触媒あるいはバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物からなるバナジウム系触媒の存在下に $\alpha$ -オレフィンを重合する方法が知られている。

一方、新しいチーグラ型オレフィン重合触媒としてジルコニウム化合物およびアルミノオキサンからなる触媒が最近提案されている。

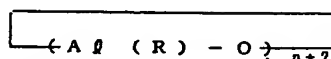
たとえば特開昭58-19309号公報には、下記式



【ここで、Rはシクロペンタジエニル、炭素数1～6のアルキル、ハロゲンであり、Meは遷移金属であり、Haはハロゲンである】で表わされる遷移金属含有化合物と、下記式



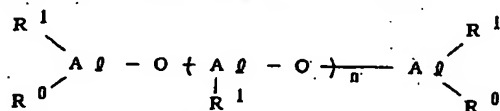
【ここで、Rはメチルまたはエチルであり、nは4～20の数である】表わされる線状アルミノオキサンまたは下記式



【ここで、Rおよびnの定義は上記に同じである】

法により製造された、たとえばメチルアルミノオキサンとチタンまたはジルコニウムのビス(シクロペンタジエニル)化合物とを混合して、オレフィンの重合を行なうと、1gの遷移金属当たりかつ1時間当たり、25百万g以上のポリエチレンが得られると記載されている。

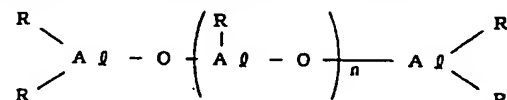
特開昭60-35005号公報には、下記式



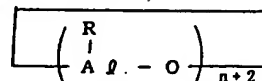
【ここで、 $\text{R}^1$ は炭素数1～10アルキルであり、 $\text{R}^0$ は $\text{R}^1$ であるかまたは結合して $-\text{O}-$ を表わす】で表わされるアルミノオキサン化合物を、先ずマグネシウム化合物と反応させ、次いで反応生成物を塩素化し、さらにTi、V、ZrまたはCrの化合物で処理して、オレフィン用重合触媒を製造する方法が開示されている。同公報には、上記触媒がエチレンと炭素数3～12の $\alpha$ -オレフィンの混合物の共重合に特に好適であると記載されている。

で表わされる環状アルミノオキサンとからなる触媒の存在下、エチレンおよび炭素数3～12の $\alpha$ -オレフィンの1種または二種以上を $-50^\circ\text{C}$ ～ $200^\circ\text{C}$ の温度で重合させる方法が記載されている。同公開公報には、得られるポリエチレンの密度を調節するには、10重量%までの少量の幾分長鎖の $\alpha$ -オレフィンまたは混合物の存在下でエチレンの重合を行なうべきことが記載されている。

特開昭59-95292号公報には、下記式



【ここで、nは2～40であり、Rは炭素数1～8のアルキルである】で表わされる線状アルミノオキサンおよび下記式

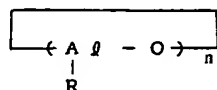


【ここで、nおよびRの定義は上記に同じである】で表わされる環状アルミノオキサンの製造法に関する発明が記載されている。同公報には、同製造

特開昭60-35008号公報には、反応器ブレンドポリマー製造用触媒系として、異なる二種以上の遷移金属のモノ-、ジ-もしくはトリ-シクロペンタジエニルまたはその誘導体(a)とアルモキサン(アルミノオキサン)(b)の組合せが開示されている。同公報の実施例1には、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルとアルモキサンを触媒として、エチレンとプロピレンを重合せしめて、数平均分子量15,300、重量平均分子量36,400およびプロピレン成分を3.4%含むポリエチレンが得られたことが開示されている。また、同実施例2では、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドおよびアルモキサンを触媒としてエチレンとプロピレンを重合し、数平均分子量2,200、重量平均分子量11,900および30モル%のプロピレン成分を含むトルエン可溶部分と数平均分子量3,000、重量平均分子量7,400および4.8モル%のプロピレン成分を含むトルエン

不溶部分から成る数平均分子量2,000、重量平均分子量8,300および7.1モル%のプロピレン成分を含むポリエチレンとエチレン・プロピレン共重合体のブレンド物を得ている。同様にして実施例3には分子量分布( $M_v/M_n$ )4.57およびプロピレン成分20.6モル%の可溶性部分と分子量分布3.04およびプロピレン成分2.9モル%の不溶性部分からなるLLDPEとエチレン・プロピレン共重合体のブレンド物が記載されている。

特開昭60-35007号公報には、エチレンを単独、または炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンと共にメタロセンと下記式

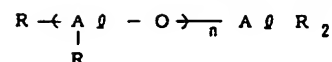


〔ここで、Rは炭素数1~5のアルキル基であり、nは1~約20の整数である〕で表わされる環状アルモキサンまたは下記式

重合活性は著しく優れているが、これらに提案されている触媒系の大部分は反応系に可溶性であり、溶液重合系を採用することが多く製造プロセスが限定されるばかりか、分子量の高い重合体を製造する場合に重合体系の溶液粘度が著しく高くなるから不都合を生じると共にその他これらの溶液系の後処理によって得られる生成重合体の嵩比重が小さく、粉体性状に優れた重合体を得るのが困難であった。

一方、前述の遷移金属化合物およびアルミノオキシサンのいずれか一方または両方の成分をシリカ、シリカ・アルミナ、アルミナなどの多孔性無機酸化物担体に担持させた触媒を用いて、懸濁重合系または気相重合系においてオレフィンの重合を行なうとする試みもなされている。

たとえば、上記引用した特開昭60-35006号公報、特開昭60-35007号公報および特開昭60-35008号公報には、遷移金属化合物およびアルミノオキシサンをシリカ、シリカ・アルミナ、アルミナなどに担持した触媒を使用し得ることが記載されている。



〔ここで、Rおよびnの定義は上記と同じである〕で表わされる線状アルモキサンを含む触媒系の存在下に重合させる方法が記載されている。同方法により得られる重合体は、同公報の記載によれば、約500~約140万の重量平均分子量を有し、かつ1.5~4.0の分子量分布を有する。

また、特開昭60-35008号公報には、少なくとも二種のメタロセンとアルモキサンを含む触媒系を用いることにより、巾広い分子量分布を有するポリエチレンまたはエチレンと炭素数3~10の $\alpha$ -オレフィンの共重合体が製造されることが記載されている。同公報には上記共重合体が分子量分布( $M_v/M_n$ )2~50を有することが記載されている。

これらの先行技術に提案された遷移金属化合物およびアルミノオキシサンから形成される触媒は、従来から知られている遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物から形成される触媒系にくらべて

そして、特開昭60-106808号公報および特開昭60-106809号公報には、炭化水素溶媒に可溶なチタンおよび/またはジルコニウムを含む高活性触媒成分と充填材とを予め接触処理して得られる生成物および有機アルミニウム化合物、ならびにさらにポリオレフィン親和性の充填材の存在下に、エチレンあるいはエチレンと $\alpha$ -オレフィンを共重合させることにより、ポリエチレン系重合体と充填材からなる組成物を製造する方法が提案されている。

特開昭61-31404号公報には、二酸化珪素または酸化アルミニウムの存在下にトリアルキルアルミニウムと水とを反応させることにより得られる生成物と遷移金属化合物からなる混合触媒の存在下に、エチレンまたはエチレンと $\alpha$ -オレフィンを重合または共重合させる方法が提案されている。

また、特開昭61-276805号公報には、ジルコニウム化合物と、アルミノオキシサンにトリアルキルアルミニウムを反応させて得られる反応混合物にさらにシリカなどの表面水酸基を含有する無機酸

化物に反応させた反応混合物とからなる触媒の存在下に、オレフィンを重合させる方法が提案されている。

さらに、特開昭 81-108610 号公報および特開昭 81-298008 号公報には、メタロセンなどの遷移金属化合物およびアルミノオキサンを無機酸化物などの支持体に担持した触媒の存在下に、オレフィンを重合する方法が提案されている。

しかしながら、これらの先行技術に提案された担体担持固体触媒成分を用いてオレフィンを懸濁重合系または気相重合系で重合または共重合を行なっても、前述の溶液重合系にくらべて重合活性が著しく低下し、遷移金属化合物触媒成分およびアルミノオキサン触媒成分からなる触媒が有している本来の特徴を十分に発揮しているものはないし、また生成重合体の嵩比重などの粉体性状に関しても不十分であった。

なお、J. Am. Chem. Soc., 110, 8255 (1988) には、特定のジルコニウムおよびハフニウム化合物とアルミノキサンの組合せによってシンジオタクチック

ポリプロピレンが得られることが記載されている。しかしながら、 $\alpha$ -オレフィンの共重合に関する記載はない。

本発明者らは粉体性状に優れ、分子量分布が狭く、しかも二種以上のオレフィンの共重合に適用した場合には、分子量分布および組成分布が狭いオレフィン共重合体、特に粉体性状に優れ、分子量分布が狭く、その上シンジオタクチック度の高い、炭素数が 3 以上の  $\alpha$ -オレフィンの共重合体を優れた重合活性で製造することができる触媒成分およびそれを用いた重合方法について検討した結果、〔A〕特定の多座配位性化合物を配位子とする周期律表 IV B 族の遷移金属化合物、〔B〕有機アルミニウムオキシ化合物および〔C〕微粒子状担体からなる触媒成分を使用することにより、前述の目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 発明の目的

本発明は、上記のような点に鑑みてなされたものであって、粉体性状に優れ、分子量分布が狭く、

しかも二種以上のオレフィンの共重合に適用した場合には分子量分布および組成分布が狭いオレフィン共重合体、特に粉体性状に優れ、分子量分布が狭く、その上シンジオタクチック度の高い、炭素数が 3 以上の  $\alpha$ -オレフィンの共重合体を優れた重合活性で製造することができるようなオレフィン重合用触媒成分およびそれを用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

#### 発明の概要

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、

(A) 少なくとも 2 個の相異なるシクロアルカジエニル基またはその置換体が炭化水素基またはシリレン基あるいは置換シリレン基を介して結合した多座配位性化合物を配位子とする周期律表 IV B 族の遷移金属化合物

(B) 有機アルミニウムオキシ化合物、および  
(C) 微粒子状担体

から形成されることを特徴としている。

また、本発明に係るオレフィンの重合方法は、

(A) 少なくとも 2 個の相異なるシクロアルカジエニル基またはその置換体が炭化水素基またはシリレン基あるいは置換シリレン基を介して結合した多座配位性化合物を配位子とする周期律表 IV B 族の遷移金属化合物、

(B) 有機アルミニウムオキシ化合物、および  
(C) 微粒子状担体

から形成される触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴としている。

#### 発明の具体的説明

以下、本発明に係るオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法について、具体的に説明する。

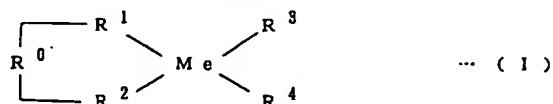
本発明において「重合」という語は、単独重合のみならず共重合を包含した意で用いられることがあり、また「重合体」という語は単独重合体のみならず共重合体を包含した意で用いられることがある。

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記のような 3 つの触媒成分〔A〕、〔B〕および〔C〕

から形成されている。

上記のような周期律表ⅣB族の遷移金属化合物(A)は、少なくとも相異なる2個のシクロアルカジエニル基またはその置換体が、炭化水素基またはシリレン基あるいは置換シリレン基を介して結合した多座配位性化合物を配位子として有する周期律表ⅣB族の遷移金属化合物である。このような触媒成分(A)における周期律表ⅣB族の遷移金属化合物は、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群から選択される。このうちハフニウムおよびジルコニウムが好ましい。

このような周期律表ⅣB族の遷移金属化合物(A)は、たとえば、一般式(I)



[ここで、 $\text{R}^0$ は炭素数1~10の炭化水素基またはシリレン基あるいは置換シリレン基を示し、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ はシクロアルカジエニル基またはその置換体を示し、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ はシクロアル

基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基などを例示することができ、アリール基としては、具体的には、フェニル基、トリル基などを例示することができ、アラルキル基としては、具体的には、ベンジル基、ネオフィル基などを例示することができ、シクロアルキル基としては、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、ビスクロノニル基およびこれらの基のアルキル置換基を例示することができる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素などを例示することができる。

上記のような遷移金属化合物としては、遷移金属がジルコニウムである場合には、具体的には、下記のような化合物を例示することができる。

イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジク

ロリド、  
イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、  
イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、  
イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、  
イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-ジエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、  
イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-トリエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、  
イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-テトラエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、  
イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フ

ルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

イソプロピリデン（シクロペンタジエンル-2,1-ジ- $\eta$ -ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

イソプロピリデン（メチルシクロペンタジエニ  
ル—フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

イソプロピリデン（ジメチルシクロペンタジエ  
ニル—フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

イソプロピリデン（エチルシクロペンタジエニ  
ル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド：

イソプロピリデン（ジエチルシクロペンタジエ  
ニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエン-2,7-ジ-1-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

イソプロピリデン (ジメチルシクロペンタジエ  
ニル-2,7-ジ-1-ブチルフルオレニル) ジルコニ

メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、

シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、

シクロヘキシリデン（シクロペンタジエニル-  
トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウム  
ジクロリド、

シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル-  
テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウ  
ムジクロリド、

シクロヘキシリデン（シクロペンタジエニル-  
エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジク  
ロリド、

シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル-  
ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジ  
クロリド、

シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル-  
トリエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム  
ジクロリド。

ウムジクロリド、

イソプロピリデン（エチルシクロペンタジエン  
ル-2,7-ジ-1-ブチルフルオレニル）ジルコニウ  
ムジクロリド、

イソプロピリデン（ジエチルシクロペンタジエ  
ニル-2,7-ジ-（-ブチルフルオレニル）ジルコニ  
ウムジクロリド、

イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニ  
ル-オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジ  
クロリド、

イソプロピリデン (ジメチルシクロペンタジエ  
ニル-オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウム  
ジクロリド、

イソプロピリデン（エチルシクロペンタジエニ  
ル-オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジ  
クロリド、

イソプロピリデン（ジエチルシクロペンタジエ  
ニル-オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウム  
ジクロリド、

シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル-)

シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル-  
テトラエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウ  
ムジクロリド、

シクロヘキシリデン（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

シクロヘキシリデン (シクロペンタジェニル  
-2,7-ジ-1-ブチルフルオレニル) ジルコニウム  
ジクロリド、

シクロヘキシリデン (シクロペンタジェニル-  
オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロ  
リド、

シクロヘキシリデン（メチルシクロペンタジエ  
ニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド。

シクロヘキシリデン (ジメチルシクロペンタジ  
エニル-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

シクロヘキシリデン（エチルシクロペンタジエ  
ニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

シクロヘキシリデン（ジエチルシクロペンタジ  
エニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

シクロヘキシリデン (メチルシクロペンタジエ



ニル-2,7-ジ-( $\alpha$ -ブチルフルオレニル)ジルコニ  
ウムジクロリド、

シクロヘキシリデン（ジメチルシクロペンタジ  
エニル-2,7-ジ-1-ブチルフルオレニル）ジルコ  
ニウムジクロリド、

シクロヘキシリデン（エチルシクロペンタジエ  
ニル-2,1-ジ-1-ブチルフルオレニル）ジルコニ  
ウムジクロリド、

シクロヘキシリデン（ジエチルシクロペンタジ  
エニル-2,1- ジ-1- ブチルフルオレニル）ジルコ  
ニウムジクロリド、

シクロヘキシリデン（メチルシクロペンタジエ  
ニル-オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウム  
ジクロリド、

シクロヘキシリデン (ジメチルシクロペンタジ  
エニル-オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウ  
ムジクロリド、

シクロヘキシリデン（エチルシクロペンタジエ  
ニル-オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウム  
ジクロリド、

クロリド、

ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル-  
トリエチルシクロペンタジエニル）ジルコニウム  
ジクロリド、

ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル-  
テトラエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウ  
ムジクロリド。

ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル  
-2,7-ジ-1-ブチルフルオレニル）ジルコニウム  
ジクロリド、

ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル-  
オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジクロ  
リド、

ジフェニルメチレン（メチルシクロペンタジエ  
ニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン（ジメチルシクロペンタジ  
エニル—フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン (エチルシクロペンタジエ

シクロヘキシリデン（ジエチルシクロペンタジ  
エニル-オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウ  
ムジクロリド、

ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル-  
メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジク  
ロリド、

ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル-  
トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム  
ジクロリド、

ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル-  
テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウ  
ムジクロリド、

ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル-  
エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジク  
ロリド、

ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル-  
ジエチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジ

ニル-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン（ジエチルシクロペンタジ  
エニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン (メチルシクロペンタジエ  
ニル-2,7-ジ-1-ブチルフルオレニル) ジルコニ  
ウムジクロリド、

ジフェニルメチレン（ジメチルシクロペンタジ  
エニル-2,7-ジ-1-ブチルフルオレニル）ジルコ  
ニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン（エチルシクロペンタジエ  
ニル-2,7-ジ-1-ブチルフルオレニル）ジルコニ  
ウムジクロリド、

ジフェニルメチレン（ジエチルシクロペンタジ  
エニル-2,7-ジ-*n*-ブチルフルオレニル）ジルコ  
ニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン（メチルシクロペンタジエ  
ニル-オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウム  
ジクロリド、

ジフェニルメチレン (ジメチルシクロペンタジ  
エニル・オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウ

ムジクロリド、

ジフェニルメチレン（エチルシクロペンタジエニル-オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン（ジエチルシクロペンタジエニル-オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル-トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル-テトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル-エ

ル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレン（ジメチルシクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレン（エチルシクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレン（ジエチルシクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル-2,7-ジ-1-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレン（ジメチルシクロペンタジエニル-2,7-ジ-1-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレン（エチルシクロペンタジエニル-2,7-ジ-1-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレン（ジエチルシクロペンタジエニル-2,7-ジ-1-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニ

ルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル-ジエチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル-トリエチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル-テトラエチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル-2,7-ジ-1-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル-オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニ

ル-オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレン（ジメチルシクロペンタジエニル-オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレン（エチルシクロペンタジエニル-オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

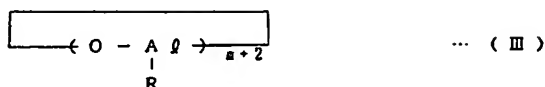
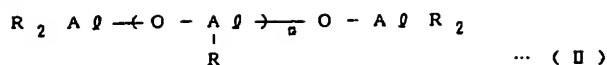
ジメチルシリレン（ジエチルシクロペンタジエニル-オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

また本発明で用いられるハフニウム化合物としては、上記のようなジルコニウム化合物の中心金属をジルコニウムからハフニウムに換えた化合物を例示することができる。

さらに本発明で用いられるチタン化合物としては、上記のようなジルコニウム化合物の中心金属をジルコニウムからチタンに換えた化合物を例示することができる。

触媒成分（B）として使用される有機アルミニ

ウムオキシ化合物としては、一般式 (II) および一般式 (III)



で表わされるベンゼンに可溶なアルミノオキサンを例示することができる。このようなアルミノオキサンにおいて、R および R<sub>2</sub> は同一でも異なっているてもよく、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、イソブチル基、とくに好ましくはメチル基であり、m は2以上、好ましくは5以上の整数である。

上記のようなアルミノオキサンの製造方法として、たとえば次の方法を例示することができる。(1) 吸着水を含む化合物、結晶水を含む塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸

銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液にトリアルキルアルミニウムを添加して反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムに直接水を作用させる方法。

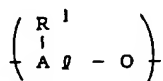
これらの方法のうちでは(1)の方法を採用するのが好ましい。なお、該アルミノオキサンには少量の有機金属成分を含有していても差しつかえない。

さらに、本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を例示することができる。以下にベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物について説明する。

本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、(i) 有機アルミニウム化合物と水との反応、あるいはアルミノオキサンの溶液、たとえば炭化水素溶液と水または(ii)

活性水素含有化合物との反応によって得られる。

このベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、



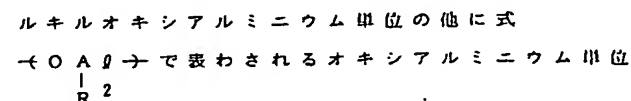
〔式中、R<sup>1</sup> は炭素数1~12の炭化水素基である〕で示されるアルキルオキシアルミニウム単位を有すると推定され、しかも60℃のベンゼンに溶解するA成分がA原子換算で10%以下、好ましくは5%以下、とくに好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性あるいは難溶性である。

なお本発明に係る有機アルミニウムオキシ化合物の溶解性は、100ミリグラム原子のAに相当する該有機アルミニウムオキシ化合物を100mlのベンゼンに懸濁した後、攪拌下60℃で6時間混合した後、ジャケット付G-5ガラス製フィルターを用い、60℃で熱時濾過を行ない、フィルター上に分離された固体部を60℃のベンゼン50mlを用いて、4回洗浄した後、全濾液中に存

在するA原子の存在量(xミリモル)を測定することにより求められる(x%)。

上記のアルキルオキシアルミニウム単位において、R<sup>1</sup> は、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などが例示できる。これらの中でメチル基、エチル基が好ましく、とくにメチル基が好ましい。

本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、式  $\text{---} \text{O} - \underset{\text{R}^1}{\text{A}} \text{---}$  で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位の他に式



〔ここで、R<sup>1</sup> は上記に同じであり、R<sup>2</sup> は、炭素数1~12の炭化水素基、炭素数1~12のアールコキシ基、炭素数6~20のアリーロキシ基、水酸基、ハロゲンまたは水素であり、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は互いに異なる基を表わす〕を含有して

もよい。その場合には、アルキルオキシアルミニウム単位  $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{R}^1 \end{array} \text{Al}$  を30モル%以上、好ましくは50モル%以上、特に好ましくは70モル%以上の割合で含む有機アルミニウムオキシ化合物が好ましい。

このようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を製造するに際して用いられる (i) 有機アルミニウム化合物は、 $\text{R}^1_n \text{AlX}_{3-n}$  (式中、 $\text{R}^1$  は炭素数1~12の炭化水素基であり、Xはハロゲン、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~20のアリーロキシ基、または水素であり、nは2~3である) で示される。

このような (i) 有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオ

クチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが用いられる。これらの有機アルミニウム化合物のうちでは、前記一般式において、Rがアルキル基であり、Xが塩素原子である有機アルミニウム化合物が好ましく、とくにトリアルキルアルミニウムが好ましい。

また、(i) 有機アルミニウム化合物として、一般式

$(1-\text{C}_4\text{H}_9)_x \text{Al}(\text{C}_5\text{H}_{10})_z$   
(x、y、zは正の数であり、 $z \geq 2x$ である) で表わされるイソプレニルアルミニウムを、用いることもできる。

上記のような (i) 有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる。

また本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を製造するに際して用いられる (ii) 活性水素含有化合物としては、メチルアルコール、エチルアルコールなどのアルコール類、エチレングリコール、ヒドロキノンなどのジオール類などが用いられる。

本発明において、ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を調製するに際して、水を用いる場合には、水をベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの炭化水素溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル溶媒、トリエチルアミンなどのアミン溶媒などに溶解あるいは分散させて、あるいは水蒸気または氷の状態を用いることができる。また水として、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、

硫酸アルミニウム、硫酸銅、硫酸ニッケル、硫酸鉄、塩化第1セリウムなどの塩の結晶水あるいはシリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムなどの無機化合物またはポリマーなどに吸着した吸着水などを用いることもできる。

本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、上述のように、(i) 有機アルミニウム化合物と水との反応、あるいはアルミノオキシサンの溶液、たとえば炭化水素溶液と水または(ii) 活性水素含有化合物との反応によって得られる。(i) 有機アルミニウム化合物と水とからベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を製造するには、たとえば溶媒、たとえば炭化水素溶媒中で (i) 有機アルミニウム化合物と水とを接触させ、その際、反応系内で溶解している有機アルミニウム原子が全有機アルミニウム原子に対して20%以下となるように水を反応系に添加すればよい。このようにしてベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を得るには、(i) 有機アルミニウム化合物1モルに対して、

水を1～5モル好ましくは1.5～3モルの範囲で接触させることが望ましい。

上記のようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を生成させる反応は溶媒、たとえば炭化水素溶媒中で行なわれるが、溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などの炭化水素溶媒、あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ塩素化物、臭素化物などのハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの炭化水素媒体のうちでは、芳香族炭化水素が特に好ましい。

反応系内の有機アルミニウム化合物の濃度は、アルミニウム原子に換算して $1 \times 10^{-3} \sim 5$ グラ

ム原子/g好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 3$ グラム原子/gの範囲であることが望ましく、また反応系内の結晶水などの水濃度は、通常 $1 \times 10^{-3} \sim 20$ モル/g好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 10$ モル/gの範囲であることが望ましい。この際、反応系内で溶解している有機アルミニウム原子が、全有機アルミニウム原子に対して20%以下、好ましくは10%以下、より好ましくは0～5%の範囲であることが望ましい。

(i) 有機アルミニウム化合物と水とを接触させるには、具体的には下記のようにすればよい。

(1) (i) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と、水を含有した炭化水素溶媒を接触させる方法。

(2) (i) 有機アルミニウムの炭化水素溶液に、水蒸気を吹込むなどして、(i) 有機アルミニウムと水蒸気とを接触させる方法。

(3) (i) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と、吸着水含有化合物または結晶水含有化合物の炭化水素懸濁液とを混合して、(i) 有機アルミニウムと吸着水または結晶水とを接触させる方法。

(4) (i) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と水を接触させる方法。

上記のような(i) 有機アルミニウム化合物と水との接触反応は、通常 $-100 \sim 150$ ℃好ましくは $-50 \sim 100$ ℃さらに好ましくは $-30 \sim 80$ ℃の温度で行なわれる。また反応時間は、反応温度によっても大きく変わるが、通常1～200時間好ましくは2～100時間程度である。

本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を、アルミノオキシサンの溶液と、水または(ii) 活性水素含有化合物とから製造するには、アルミノオキシサンの溶液中のアルミノオキシサンと、水または(ii) 活性水素含有化合物とを接触させればよい。

なお、アルミノオキシサンの溶液は、アルミノオキシサンが、上記のようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を生成する際に用いられたような溶媒好ましくはベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素中に溶解された溶液であるが、アルミノオキシサンと水または活性水素含有化合物

との反応に悪影響を及ぼさない限り、他の成分を含んでいてもよい。

該接触反応に用いられる水または(ii) 活性水素含有化合物は、アルミノオキシサンの溶液中のアルミニウム1グラム原子に対して0.1～5モル好ましくは0.2～3モルの量で用いられる。反応系内の濃度は、アルミニウム原子に換算して、通常 $1 \times 10^{-3} \sim 5$ グラム原子/g好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 3$ グラム原子/gの範囲であることが望ましく、また反応系内の水の濃度は、通常 $2 \times 10^{-4} \sim 5$ モル/g好ましくは $2 \times 10^{-3} \sim 3$ モル/gの濃度であることが望ましい。

上記のようなアルミノオキシサンの溶液と、水または(ii) 活性水素含有化合物とを接触させるには、アルミノオキシサンの溶液と水との接触反応を例にとって説明すると、具体的には下記のようにすればよい。

(1) アルミノオキシサンの溶液と、水を含有した炭化水素溶媒とを接触させる方法。

(2) アルミノオキシサンの溶液に、水蒸気を吹込

むなどして、アルミノオキシサンの溶液中のアルミノオキサンと水蒸気とを接触させる方法。

(3) アルミノオキシサンの溶液と、吸着水含有化合物または結晶水含有化合物の炭化水素懸濁液とを混合して、アルミノオキシサンの溶液中のアルミノオキサンと吸着水または結晶水とを接触させる方法。

(4) アルミノオキシサンの溶液と水または氷を直接接触させる方法。

(i) 活性水素含有化合物を用いる場合にも、上記と同様にすることができる。

上記のようなアルミノオキシサンの溶液と、水または(i) 活性水素含有化合物との接触反応は、通常 $-50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ で好ましくは $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$ でさらに好ましくは $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度で行なわれる。また反応時間は、反応温度によっても大きく変わるが、通常 $0.5 \sim 300$ 時間好ましくは $1 \sim 150$ 時間程度である。

触媒成分[C]として使用される微粒子状担体は、平均粒径が通常 $1 \sim 3000 \mu\text{m}$ 好ましくは

$100 \sim 200 \mu\text{m}$ 範囲にある微粒子状無機担体または微粒子状有機担体である。上記微粒子状無機担体としては酸化物が好ましく、具体的には、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、またはこれらの混合物を例示することができる。これらの中で、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{MgO}$ からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分として含有する担体が好ましい。該無機酸化物担体は、通常 $150 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $200 \sim 800^{\circ}\text{C}$ で $2 \sim 20$ 時間焼成して用いられる。

さらに、微粒子状有機担体としては、微粒子状有機重合体、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテンなどのポリオレフィンの微粒子状重合体、ポリスチレンなどの微粒子状重合体などを例示することができる。

本発明のオレフィン重合用固体触媒の構成成分として任意に含有することのある電子供与体としては、カルボン酸類、エステル類、エーテル類、

ケトン類、アルデヒド類、アルコール類、フェノール類、酸アミド類、アルミニウム、ケイ素などの金属原子-O-C結合含有化合物類などの含酸素化合物、ニトリル類、アミン類、ホスフィン類などを例示することができる。

このように本発明のオレフィン重合用触媒は、[A] 周期律表第IVB族の遷移金属化合物、[B] 有機アルミニウムオキシ化合物および[C] 微粒子状担体から形成されているが、このような触媒は、炭化水素またはオレフィン媒体中で触媒成分[A]、[B]および[C]を同時に混合する方法、また2つの触媒成分を予め混合したものと残り1つの触媒成分を混合することにより調製することが採用できる。2つの触媒成分を予め混合する際においては、触媒成分[B]と[C]または触媒成分[A]と[B]を予め混合することが好ましい。

本発明のオレフィン重合用触媒における該微粒子状担体 $100 \text{ g}$ 当たりの有機アルミニウムオキシ化合物を構成するアルミニウム原子としては、

$0.01 \sim 10$ グラム原子、好ましくは $0.1 \sim 5$ グラム原子であり、該微粒子状担体 $100 \text{ g}$ 当たりの遷移金属原子としては、 $1 \times 10^{-5} \sim 0.1$ グラム原子好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ グラム原子である。また遷移金属原子に対する有機アルミニウムオキシ化合物を構成するアルミニウム原子の比は通常 $5 \sim 2000$ 好ましくは $10 \sim 1000$ の範囲にある。

本発明に係るオレフィン重合用触媒を調製する具体的な方法としては、

(1) 炭化水素媒体中に懸濁させた微粒子状担体に有機アルミニウムオキシ化合物を加え、混合した後、溶媒を濾過により除去することにより得られた固体成分に、炭化水素媒体に懸濁または溶解された遷移金属化合物を接触させる方法。

(2) 芳香族炭化水素媒体中に懸濁させた微粒子状担体に有機アルミニウムオキシ化合物を加え、混合した後、さらに脂肪族炭化水素を加え、減圧下に芳香族炭化水素を除去する。この操作により微粒子状担体上に有機アルミニウムオキシ化合物

が析出する。

次に、脂肪族炭化水素を濾過により除去することにより得られた固体成分に、炭化水素媒体に懸濁または溶解された遷移金属化合物を接触させる方法。

(3) 炭化水素媒体中に懸濁させた微粒子状担体に有機アルミニウムオキシ化合物と遷移金属化合物との混合物を加え、混合した後、濾過またはエバポレーターにより炭化水素媒体を除去する方法、などが例示できる。

該調製法において、該有機アルミニウムオキシ化合物の濃度は、アルミニウム原子に換算して、通常0.01~3グラム原子/l、好ましくは0.05~2グラム原子/lであり、該微粒子状担体の濃度は通常1~200g/l、好ましくは5~100g/lであり、該遷移金属化合物の濃度は遷移金属原子として、通常 $1 \times 10^{-5}$ ~ $5 \times 10^{-2}$ グラム原子/l、好ましくは $5 \times 10^{-5}$ ~ $1 \times 10^{-2}$ グラム原子/lである。

該有機アルミニウムオキシ化合物と微粒子状担

1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどを挙げることができる。また必要に応じてジエンなどのポリエンを共重合することもできる。

本発明の方法において、オレフィンの重合反応は気相重合法で実施することもできるし、液相重合法で実施することもできる。いずれの場合にも、重合反応は必要に応じて炭化水素媒体の存在下に実施され、たとえば気相重合法では必要に応じて炭化水素媒体からなる希釈剤の存在下に実施され、液相重合法では必要に応じて炭化水素媒体からなる溶媒の存在下に実施される。

炭化水素媒体として具体的には、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族系炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシ

体との混合過度は、通常-20~100℃であり、混合時間は0.1~10時間である。また、該遷移金属化合物を担持する際の温度は、通常-20~120℃であり、混合時間は0.1~10時間である。

該調製法において用いられる炭化水素媒体としては、具体的には、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの脂肪族系炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、シクロオクタンなどの脂環族系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素などが挙げられる。

上記のような本発明に係るオレフィン重合用触媒は、オレフィン重合体の製造に用いられ、とくにシンジオタクチック度の高いオレフィン重合体の製造に有効である。また、重合に先立ち、少量のオレフィンで予備重合した後、本重合に用いてもよい。

本発明の方法において使用することができるオレフィンの例として、エチレンおよび炭素数が3~20の $\alpha$ -オレフィン、たとえばプロピレン、

レンなどの芳香族系炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などの他に、原料のオレフィンも炭化水素媒体となる。

本発明の方法において、通常重合反応の際の温度は-50~150℃、好ましくは-20~120℃の範囲である。

また、重合は常圧下、加圧下および減圧下のいずれでも行なうことができるが、加圧下で行なうのが好ましい。通常は、常圧ないし50kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは2~30kg/cm<sup>2</sup>程度の加圧下で行なう。

本発明の方法を実施する際の該遷移金属化合物の使用割合は、重合反応系内の遷移金属原子の濃度として、通常 $10^{-8}$ ~ $10^{-2}$ グラム原子/l、好ましくは $10^{-7}$ ~ $10^{-3}$ グラム原子/lの範囲である。

重合体の分子量は水素および/または重合温度によって調節することができる。

本発明の方法において、重合反応が終了した重合反応混合物を常法によって処理することにより、本発明のオレフィン重合体を得ることができる。

発明の効果

本発明に係るオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンを重合させた際、粒子性状に優れた分子重分布の狭い重合体を優れた重合活性でもって得ることができる。しかも、炭素数が3以上の $\alpha$ -オレフィンを重合させた際、シンジオタクチック度の高い重合体を得ることができる。

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例 1【アルミノオキサンの調製】

充分に窒素置換した400 mlのフラスコに  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$  37 g とトルエン125 ml を装入し、0℃に冷却した後、トルエン125 ml で希釈したトリメチルアルミニウム500ミリモルを滴下した。次に、40℃まで昇温し、その温度で10時間反応を続けた。

反応終了後、濾過により固液分離を行ない、さ

らに濾液よりトルエンを除去することによって白色固体のアルミノオキサン13 g を得た。ベンゼン中での凝固点降下により求めた分子量は930であり、触媒成分[B]中に示したm値は14であった。重合に際しては、上記のようにして得られたアルミノオキサンをトルエンに再溶解して用いた。

【イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの調製】

充分に窒素置換した400 mlのフラスコにフルオレン8.3 g とテトラヒドロフラン(THF)150 ml とを装入し、-50℃に冷却した後、n-ブチルリチウムヘキサン溶液(1.6 M)を40 ml 滴下した。5時間反応後、8,8-ジメチルフルベン5.0 g を滴下し、室温まで昇温した後、一夜反応を続けた。

反応終了後、反応混合物からトルエン抽出を行ない、次いでシリカゲルカラムクロマトグラフィー精製を行なって、2-シクロペンタジエニル-2-フルオレニルプロパンを4 g 得た。

次に充分に窒素置換した400 mlのフラスコに、2-シクロペンタジエニル-2-フルオレニルプロパン4 g とTHF 150 ml とを装入し、-78℃に冷却した後、n-ブチルリチウムヘキサン溶液(1.6 M)を40 ml 滴下した。生じたジアニオンに四塩化ジルコニウムを加え、一夜反応させた。濾取により目的の触媒、すなわちイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドを2 g 得た。

【触媒成分の調製】

充分に窒素置換した400 mlのガラス製フラスコに700℃で12時間焼成したシリカ(デビソン社製 F952)6 g およびトルエン100 ml を装入した。さらにアルミノオキサンのトルエン溶液( $Al_2 \cdot 1 \text{ モル/l}$ )23.8 ml を室温で添加した後、40℃で1時間攪拌した。続いてこの反応液から液部をガラスフィルターを用いて除去し、残った固体部を再び100 ml のトルエンで懸濁状にした。この懸濁液に上記で合成したジルコニウム化合物0.2ミリモルを添加し、40℃で1時

間攪拌した。その後、懸濁液より液部をガラスフィルターを用いて除去した後、さらにトルエンを使って2回洗浄することにより、触媒成分を得た。該触媒成分中のジルコニウムおよびアルミニウムの担持量はそれぞれ0.22重量%、13重量%であった。

【重 合】

充分に窒素置換した内容積2 l のステンレス製オートクレーブに20℃でプロピレン500 g と上記固体触媒をジルコニウム原子換算で $3 \times 10^{-3}$ ミリグラム原子装入した。その後30℃に昇温し、その温度で1時間重合を行なった。重合1時間後、少量のメタノールを添加することにより、重合を停止した。次いで未反応のプロピレンをバージしたところ、135℃でのデカリン中で求めた $[\eta]$ が1.04 dl/g であり、 $^{13}C$ -NMRで測定したシンジオタクチック分率(rr)が92%であり、GPCで測定した $M_v/M_n$ が2.23であり、嵩比重が0.45 g/ml である球状ポリマー51 g が得られた。また、100



$\mu\text{m}$ 以下の微粉ポリマーは、0.1重量%以下であった。

#### 実施例2

##### 〔触媒成分の調製〕

十分に窒素置換した400mlのガラス製フラスコに700℃で5時間焼成したシリカ（デビソン社製F952）5gおよびトルエン100mlを装入した。さらにアルミノオキサンのトルエン溶液（A<sub>2</sub> 2.1モル/l）20mlおよび実施例1で合成したジルコニウム化合物0.16ミリモルを添加し、25℃で2時間攪拌した。その後、懸濁液より液部をグラスフィルターを用いて除去した後、さらにトルエンを使って2回洗浄することにより、触媒成分を得た。該触媒成分中のジルコニウムおよびアルミニウムの担持量はそれぞれ0.20重量%、1.3重量%であった。

##### 〔重 合〕

実施例1と同様に行なったところ、 $[\eta]$ が0.96 dl/gであり、rrが91%であり、 $M_v/M_n$ が2.30であり、嵩比重が0.42

dl/gであり、rrが83%であり、 $M_v/M_n$ が2.37であり、嵩比重が0.43 g/ccである球状ポリマー36gが得られた。また、100 $\mu\text{m}$ 以下の微粉ポリマーは、0.1重量%以下であった。

#### 実施例4

##### 〔重 合〕

実施例1で調製した触媒成分を用い、エチレン重合を行なった。

十分に窒素置換した内容積2lのステンレス製オートクレーブに塩化ナトリウム（和光純薬特級）150gを装入し、90℃で1時間減圧乾燥した。その後、系内を75℃まで冷却し、実施例1で調製した固体触媒成分をジルコニウム原子換算で0.01ミリグラム原子挿入した。その後、水素50mlを導入し、さらに75℃でエチレンを導入し、全圧を8 kg/cc Gとして重合を開始した。その後、エチレンのみを補給し、全圧を8 kg/cc Gに保ち、80℃で0.5時間重合を行なった。重合終了後、水洗により塩化ナトリウムを除き残った

g/ccである球状ポリマー48gが得られた。また、100 $\mu\text{m}$ 以下の微粉ポリマーは、0.1重量%以下であった。

#### 実施例3

〔イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ハフニウムジクロリドの調製〕

実施例1において、四塩化ジルコニウムの代わりに四塩化ハフニウムを用いた以外は、実施例1と同様に行なった。

##### 〔触媒成分の調製〕

実施例1において、ジルコニウム化合物の代わりに上記ハフニウム化合物を0.18ミリモル使用した以外は、実施例1と同様に行なったところ、ハフニウムおよびアルミニウム担持量がそれぞれ0.39重量%、1.2重量%の固体触媒成分が得られた。

##### 〔重 合〕

実施例1の重合において、70℃まで昇温し、その温度で1時間重合した以外は、実施例1と同様に重合を行なったところ、 $[\eta]$ が2.97

たポリマーをヘキサンで洗浄した後、80℃で1晩減圧乾燥した。190℃、荷重2.16 kgの条件下に測定したMFRが0.11 g/10分であり、GPC測定による $M_v/M_n$ が2.49であり、嵩比重が0.41 g/ccである球状ポリマーが126g得られた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係るオレフィンの重合方法を説明するフローチャート図である。

代理人 井理士 鈴木 俊一郎

第 1 図

